



# Offenlegungsschrift 1594 370

Aktenzeichen: P 15 94 370.1 (C 32969)

Anmeldetag: 25. Mai 1964

Offenlegungstag: 29. Januar 1970

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 24. Mai 1963

Land: Großbritannien

Aktenzeichen: 20934-63

Bezeichnung: Schmiermittel-Zubereitungen und dazugehörige Antioxydationsmittel

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Castrol Ltd., London

Vertreter: Berg, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. J.; Stapf, Dipl.-Ing. O. F.;  
Patentanwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Elliott, John Scotchford; Edwards, Eric Descamp;  
Brazier, Anthony David; London

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 7. 3. 1969

BEST AVAILABLE COPY

25. MAI 1964

1594370

Be/Be

Anwalts-Akte 12 309

**Castrol Limited**

**Castrol-House, London, N.W.1, England**

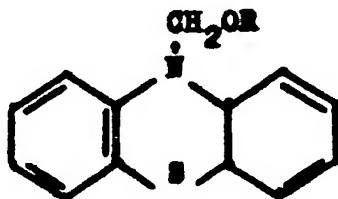
---

**"Schmiermittel-Zubereitungen und dasugehörige Antioxy-  
dationsmittel"**

---

Die Erfindung betrifft Schmiermittelzubereitungen und in  
besonderen solche Zubereitungen, welche Antioxydations-  
phenothiasin-Derivate umfassen, die in bestimmten Fällen  
neue Verbindungen sind.

Es wurden Phenothiasin-Derivate veröffentlicht, die die  
Formel:



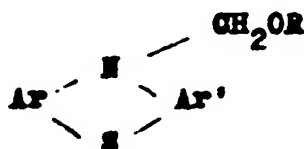
haben, in welcher R' einen Alkyl- oder Cycloalkylrest dar-

909885/1743  
BAD ORIGINAL

- 2 -

stellt, der einen Alkoxy- oder anderen nicht reaktionsfähigen Substituenten tragen kann. Es wurde bisher weiterhin veröffentlicht, dass solche neue Verbindungen und Lösungen in Öl für pharmazeutische, Veterinär- und Schädlingskontrollzwecke brauchbar sind. Es wurde jedoch bisher nicht die Verwendung der Verbindungen dieses Typus als Bestandteile von Schmiermittelsubereitungen veröffentlicht.

Nach der vorliegenden Erfindung wird eine Schmiermittelsubereitung geschaffen, welche eine grössere Menge Schmieröl, das heisst ein Öl von Schmierviskosität oder Fett, zusammen mit einem Phenothiasin-Derivat umfasst, welches die allgemeine Formel



hat, worin Ar und Ar' Benzol- oder Naphthalinkerne sind und R ein Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, cycloalkyl-, Alkoxy-alkyl-, Cycloalkoxy-alkyl- oder Aryloxy-alkylrest ist. Das Phenothiasin-Derivat kann Alkyl- oder Alkoxy-Substituenten tragen, die, wenn gewünscht, mit dem aromatischen Kern verbunden sind.

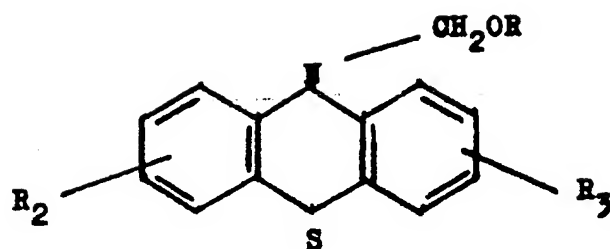
In einer bevorzugten Form der Erfindung hat das Phenothiasin-Derivat die allgemeine Formel:

909885/1743

- 3 -

BAD ORIGINAL

- 3 -



worin  $R_2$  und  $R_3$  H oder Alkylreste, die Summe der Kohlenstoffatome in  $R_2$  und  $R_3$  von 4 bis 24 sind.

Es wurde gefunden, dass diese Phenothiazin-Derivate in besonderer Weise brauchbar sind als Antioxydationsmittel in Schmiermittelsubereitungen auf der Basis von mineralischen Schmierölen ebenso bei synthetischen Schmiermitteln verschiedener Typen, zum Beispiel bei den wohlbekannten neutralen organischen Dicarbonsäure-diestern oder in den so bezeichneten "gehinderten Estern", welche von di- oder mehrwertigen Alkoholen abgeleitet werden, die keine Wasserstoffatome an dem Kohlenstoffatom in  $\beta$ -Stellung zu den Hydroxylgruppen haben. Sie sind ebenso wirksame Antioxydationsmittel bei Schmiermittelsubereitungen auf der Basis von Polyglykol-Äthern.

Während diese Phenothiazin-Derivate wirksame Antioxydationsmittel für synthetische Schmiermittel auf Esterbasis, wenn sie als solche allein verwendet werden, sind, kann ihre Wirksamkeit beträchtlich vergrößert werden durch Verwenden derselben zusammen mit einem oder mehreren sekundären aromatischen Aminen, welche zwei aromatische Grup-

- 4 -

pen, unmittelbar an dem Stickstoff befestigt, enthalten, wobei die beiden Additive in synergistischer Weise zur Schaffung grösserer Wirksamkeit gegenüber Oxydation bei erhöhten Temperaturen wirken, als wie dies von jedem der Additive allein in vergleichbaren Anteilen geschaffen werden würde.

In der Vergangenheit wurde Phenothiazin mit beträchtlichem Erfolg als Antioxydationsmittel für synthetische Gas-Turbinen-Schmiermittel auf Esterbasis verwendet, litt jedoch unter dem Nachteil, dass es selbst zu unlöslichen Oxydationsprodukten oxydiert wird, welches sich als Schlamm sammelt. Diese "Phenothiazin-Verschmutzung" war oft ein Faktor, der die Leistung eines Öls bei der Arbeit begrenzt hat, in manchen Fällen die Zeitlänge zwischen den Überholungen bestimmte.

Das Problem der "Phenothiazin-Verschmutzung" wurde in erfolgreicher Weise überwunden durch die Verwendung, anstelle von Phenothiazin selbst, von Phenothiazinen, welche Alkyl- oder Alkoxy-Substituenten enthalten, die unmittelbar mit einem oder beiden Benzolringen verbunden sind, wobei diese Substituenten eine Gesamtzahl von wenigstens 8 Kohlenstoffatomen in den Alkyl- oder Alkoxygruppen enthalten. Um eine angemessene Oxydationswiderstandsfähigkeit des Ansatzöles bei Temperaturen, wie sie bei Flugzeuggasturbinen auftreten, zu schaffen, war es erforderlich diese

909885/1743

BAD ORIGINAL

- 5 -

- 5 -

Verbindungen, zusammen mit einem oder mehreren sekundären aromatischen Aminen, zu verwenden. Typische synergistische Kombinationen von Antioxydationsmittel dieses Typus sind 3,7-Dioctyl-phenothiasin mit pp'-Dioctyl-diphenylamin oder Phenyl-alpha-naphthylamin.

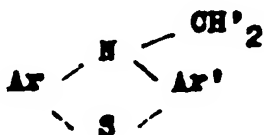
Synthetische Schmiermittel auf Diesterbasis, welche Additivkombinationen des vorausbezeichneten Typus enthalten, haben sehr zufriedenstellende Leistung bei den maximalen Ansatzöltemperaturen von bis zu 350 bis 375°F und sind in der Arbeit extrem sauber. Jedoch ist es mit dem Erscheinen der Überschallflugsenge und der erreichten beträchtlich höheren Maximalansatzöltemperaturen (zum Beispiel 450°F für die so bezeichneten "Typus II" Öle) erforderlich nicht nur Basisöle höherer thermischer und Oxydationsstabilität, sondern ebenso überlegene Antioxydationsmittel zu schaffen.

Es wurde gefunden, dass die Phenothiasin-Derivate der vorliegenden Erfindung, wenn sie zusammen mit sekundären aromatischen Aminen des bezeichneten Typus verwendet werden in "gehinderten Ester" Unterlagen fähig sind Schmiermittel zu schaffen, welche überlegene Oxydationswiderstandsfähigkeit bei Temperaturen in der Größenordnung von 450°F gegenüber ähnlichen Schmiermitteln aufweisen, welche Phenothiasin oder Phenothiasin-Derivate der früheren Art enthalten.

- 6 -

- 6 -

Während die Erfindung nicht durch irgendwelche theoretischen Annahmen eingeschränkt werden soll, wird andererseits angenommen, dass die Phenothiazin-Derivate der vorliegenden Erfindung durch einen Zweistufenabbaumechanismus tätig werden, wobei sie anfänglich



Reste liefern, diese Reste in einer kontrollierten Weise bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 450°F gebildet werden, welche dann weiterhin abgebaut werden, um



Reste zu ergeben, wobei diese beiden Reste zusammen die gewünschte Oxydationswiderstandsfähigkeit schaffen. Es wird angenommen, dass die Verbindungen der vorliegenden Erfindung wirksamere Antioxydationsmittel im Bereich von 400 bis 450°F sind als Phenothiazin oder Kern-alkylierte Phenothiazine, weil die  $\langle \text{N-CH}_2$ -Bindung resistenter gegenüber Oxydation ist als die  $\langle \text{N-H}$ -Bindung und daher die Nebenreaktionen, welche die unmittelbare Oxydation der Verbindung zur Folge haben, in geringerem Ausmass auftreten.

Während solche Verbindungen, welche die oben angegebene allgemeine Formel haben, in welcher Ar und Ar' nicht

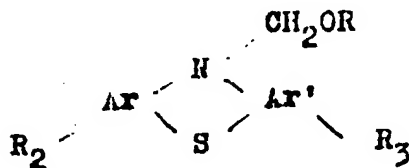
909885/1743

BAD ORIGINAL

- 7 -

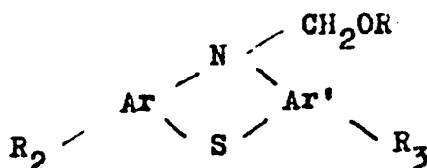
- 7 -

substituierte Benzolkerne sind, sehr wirksame Antioxydationsmittel und dem Phenothiazin in dem 400 bis 450°F Temperaturbereich überlegen sind, sind sie geneigt bei Oxydation den Schlamm ansteigen zu lassen, weil bei langem Lauf die gleichen Abbauprodukte gebildet werden, wie jene, welche von Phenothiazin selbst herrühren. Zur Schaffung sowohl guter Oxydationswiderstandsfähigkeit als auch Freisein von Schlammbildung wird es daher vorgezogen Verbindungen zu verwenden, welche die Formel haben:



worin  $\text{R}_2$  ein Alkylrest ist und  $\text{R}_3$  Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, wobei die Summe der Kohlenstoffatome in  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  wenigstens 4 und vorzugsweise wenigstens 8 ist. Verbindungen dieser Formel sind neue Verbindungen, die bisher nicht hergestellt oder beschrieben wurden.

Die vorliegende Erfindung umfasst daher als neue Verbindungen Thiazine der allgemeinen Formel:



worin  $\text{Ar}$  und  $\text{Ar}'$  Benzol- oder Naphthalinkerne sind,  $\text{R}$  ein Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxyalkyl-, cycloalkoxyalkyl- oder Aryloxyalkylrest,  $\text{R}_2$  ein Alkylrest,



- 8 -

$R_3$  Wasserstoff oder ein Alkylrest und die Summe der Kohlenstoffatome in  $R_2$  und  $R_3$  von 3 bis 24 ist.

Vorzugsweise sind  $Ar$  und  $Ar'$  beide Benzolkerne,  $R_2$  und  $R_3$  sind beide tertiäre Octylreste und  $R$  ist ein Alkyl- oder Cycloalkylrest, der von 1 bis 20 Kohlenstoffatome hat, wobei die Verbindungen von 3,7-Dioctyl-phenothiazin abgeleitet werden.

Eine bevorzugte Form der Erfindung betrifft Schmiermittelzubereitungen, welche für die Verwendung bei Hochtemperaturgasturbinenschmiermittel geeignet sind, wobei solche Zubereitungen aufgebaut sind auf synthetischen organischen Carboxyl-estern. Demgemäss umfasst in einer bevorzugten Form der Erfindung eine Schmiermittelzubereitung einen grösseren Anteil von einem synthetischen organischen Schmieröl auf der Basis neutraler organischer Carbonsäureester, wobei die Ester vorzugsweise von dem so bezeichneten "gehinderten Ester" Typus sind und einen kleineren Anteil von zwei Additiven (a) und (b), wobei das Additiv (a) ein Phenothiazin-Derivat, wie oben erläutert, ist und das Additiv (b) ein sekundäres aromatisches Amin ist, welches zwei aromatische Gruppen unmittelbar verbunden mit dem Stickstoff enthält. Das bevorzugte sekundäre aromatische Amin ist Phenyl-alpha-naphthylamin, aber wahlweise sind Amine, die verwendet werden können Phenyl-beta-naphthylamin, pp'-Dioctyl-diphenylamin, p-mono-Octyl-diphenylamin, ge-

909885/1743

- 9 -

BAD ORIGINAL

- 9 -

mischte Heptyl-diphenylamine oder Verbindungen der Formel:



worin Ar einen Benzolkern, Ar' einen Benzol- oder Naphthalinkern darstellt ( beide, Ar und Ar' können Alkyl-Substituenten enthalten), R' und R'' gesättigte Alkylreste sind, welche vorzugeweise eine Gesamtsumme von 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, m 1 oder 2 und n 0 oder 1 ist. Es kann wünschenswert sein mehr als ein sekundäres aromatisches Amin zu verwenden.

Es wird vergesogen, dass die Gruppe R des Phenothiasin-Derivats von einem primären Alkohol ROH herrührt, welcher von 1 bis 12 Kohlenstoffatome hat.

In einer besonders bevorzugten Form der Erfindung umfasst eine Schmiermittelszubereitung einen grösseren Anteil eines synthetischen organischen Schmieröls auf der Basis von einem oder mehreren neutralen Estern von Trimethylol-propan, Pentaerythritol oder Dipentaerythritol und von Monocarbonsäuren, welche von 4 bis 10 Kohlenstoffatome haben, zusammen mit einem kleineren Anteil von zwei Additiven (a) und (b), wobei das Additiv (a) ein Phenothiasin-Derivat, wie erläutert, ist, das in einer Menge vorhanden ist, die zur Schaffung von 0,04 bis 0,15% Schwefel in der Zubereitung ausreicht und das Additiv (b) ein sekundäres aromatisches

- 10 -

Amin ist, welches zwei aromatische Gruppen unmittelbar mit dem Stickstoff verbunden, enthält, in einer Menge vorhanden ist, die ausreicht, um von 0,1 bis 0,2% Stickstoff in der Zubereitung zu schaffen.

Vorzugsweise ist das Additiv (a) ein N-Alkoxyethyl- oder N-Cycloalkoxyethyl-Derivat von 3,7-Dioctyl-phenothiazin, welches von einem primären Alkohol ROH herrührt, der von 1 bis 20 Kohlenstoffatome in dem Rest R hat und das Additiv (b) ist Phenyl-alpha-naphthylamin.

Spezifische Beispiele von Phenothiazin-Derivaten nach der Erfindung sind:

N-Äthoxymethyl-phenothiazin  
 N-n-Butoxymethyl-phenothiazin  
 N-n-Hexoxymethyl-phenothiazin  
 N-1,3-Dimethyl-butoxymethyl-phenothiazin  
 N-n-Decoxymethyl-phenothiazin  
 N-n-Dodecoxymethyl-phenothiazin  
 N-Methoxy-methyl-3-n-butoxy-phenothiazin  
 N-n-Hexoxymethyl-3-n-deoxy-phenothiazin

Spezifische Beispiele der bevorzugten Thiazin-Derivate (die neue Erfindungen sind) sind:

N-Methoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-Äthoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin

- 11 -

N-n-Butoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-n-Hexoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-n-Octoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-n-Decoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-n-Dodecoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-n-Hexadecoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-n-Octadecoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-Oleoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-2,2,4-Trimethyl-pentoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-3,5,5-Trimethyl-hexoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-Cyclohexoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-Benzylloxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-phenoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-B-Äthoxyäthoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
 N-Methoxymethyl-3-monooctyl-phenothiazin  
 N-Methoxymethyl-3,7-dibutyl-phenothiazin  
 N-Methoxymethyl-mono-octyl-6,7-benzophenothiazin

Spezifische Beispiele von Additiv (b) sind:

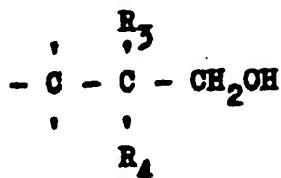
Phenyl-alpha-naphthylamin  
 Phenyl-B-naphthylamin  
 pp-Dioctyl-diphenylamin  
 p-Monooctyl-diphenylamin  
 Gemischte octylierte Diphenylamine  
 Gemischte heptylierte Diphenylamine  
 p-Isopropoxydiphenylamin

- 12 -

- 12 -

p-n-Butoxydiphenylamin  
 Diphenyl-p-phenylen-diamin  
 p-n-Octoxy-diphenylamin  
 p-n-Decoxy-diphenylamin  
 p-n-Dodecoxy-diphenylamin  
 p-n-Hexadecoxy-diphenylamin  
 p-(3:5:5-Trimethyl-hexoxy)-diphenylamin  
 p-n-Octoxy-phenyl-β-naphthylamin  
 pp'-di-n-Decoxy-diphenylamin  
 2,5-Dimethoxy-4'-n-octoxy-diphenylamin  
 m-n-Hexadecoxy-diphenylamin  
 p-n-Decoxy-phenyl-β-naphthylamin.

Wenn gewünscht wird, dass die Zubereitung eine solche des  
 so bezeichneten Typus II Gasturbinenschmiermittels ist,  
 das heisst geeignet für die Verwendung von Ansatzöltempe-  
 raturen von ungefähr 450°F, wird vorgezogen, dass der  
 Ester ein solcher der sogenannten "gehinderten Ester" ist,  
 welche von primären mono- oder polywertigen (das heisst  
 Alkoholen, welche von 2 bis 10 oder mehr OH-Gruppen haben),  
 Alkoholen herrühren, in welchen keine Wasserstoffatome  
 mit den β-Kohlenstoffatomen verbunden sind. Diese Alko-  
 hole, welche eine oder mehrere Gruppen enthalten, haben  
 die Formel:



909885/1743  
 BAD ORIGINAL

- 13 -

- 13 -

in welcher  $R_3$  und  $R_4$  Alkyl, Hydroxyalkyl oder verätherte Hydroxyalkylreste sind. Bei diesen "gehinderten Estern" wurde gefunden, dass sie aussergewöhnliche thermische Stabilität im Vergleich mit den normalen Diester-Typus-synthetischen-Schmiermitteln aufweisen.

Eine besonders geeignete Klasse von "gehinderten Estern" sind solche, die herrühren von Trimethylolpropan oder Pentaerythritol, im wesentlichen vollkommen mit einem oder mehreren gradkettig gesättigten Monocarbonsäuren, die von 4 bis 10 Kohlenstoffatome haben, verestert sind.

Beispiele von "gehinderten Estern", welche als Schmieröl in Zubereitungen nach der Erfindung verwendet werden können, sind:

(A) Ester von 2,2-Dialkyl substituierten *mono-* einwertigen Alkoholen (2 Mol) mit Dicarbonsäuren (1 Mol).

(B) Ester von Trimethyloläthan (1 Mol) mit mit Monocarbonsäuren (3 Mol).

(C) Ester von Trimethylolpropan (1 Mol) mit Monocarbonsäuren (3 Mol).

(D) Ester von Pentaerythritol (1 Mol) mit Monocarbonsäuren (4 Mol).

(E) Ester von Di- oder Tri-Pentaerythritol (1 Mol) mit Monocarbonsäuren (6 oder beziehungsweise 8 Mol).

- 14 -

(F) Komplexester, hergestellt aus Neopentyl-glykol  
(2 Mol) Dicarbonsäuren (1 Mol) und Monocarbonsäuren (2 Mol).

(G) Komplexester, hergestellt aus Neopentyl-glykol  
(1 Mol) Dicarbonsäuren (2 Mol) und einwertigen Nealko-  
holen, zum Beispiel 2,2,4-Trimethyl-pentanol (2 Mol).

(H) Komplexester, hergestellt aus Trimethyloläthan oder  
Trimethylol-propan (2 Mol), Monocarbonsäuren (4 Mol) und  
Dicarbonsäuren (1 Mol).

(I) Komplexester, hergestellt aus Pentaerythritol (2 Mol)  
Monocarbonsäuren (6 Mol) und Dicarbonsäuren (1 Mol).

Beispiele von Dicarbonsäuren, die verwendet werden können,  
sind Adipin, Azelain- und Sebacinsäuren und von den Mono-  
carbonsäuren Butter-, Valerian-, Capron-, Capryl-, Caprin-  
und Pelargonsäuren. Die Säuren sind so auszuwählen, dass  
die sich ergebenden Ester die erforderlichen physikali-  
schen Eigenschaften aufweisen, zum Beispiel Viskosität,  
Fließpunkt und oftmals müssen Gemische der Säuren ausge-  
wählt werden, um ein synthetisches Öl zu schaffen, wel-  
ches für die meist sehr hohe Anforderungen stellenden  
militärischen Beschreibungen geeignet ist. Wenn gewünscht,  
können verzweigte Monocarbonsäuren bei der Synthese  
der Ester verwendet werden. Wahlweise können Gemische der  
einzelnen verschiedenen Ester verwendet werden.

Spezifische Beispiele der "gehinderten Ester" sind:

- 15 -

Di-(2,2,4-Trimethyl-pentyl)-sebacat  
 Di-(2,2,4-Trimethyl-pentyl)-azelat  
 Trimethyloläthan-tricaproat  
 Trimethylol-propan-trivalerat  
 Trimethylol-propan-tri-n-heptanoat  
 Trimethylol-propan-tri-pelargonat  
 Trimethylol-propan-tricaprat  
 Pentaerythritol-tetracaproat  
 Dipentaerythritol-hexacaproat  
 2-Methyl-2-Äthyl-propan-1:3-diol-dipelargonat  
 2,2-Diäthyl-propan-1:3-diol-dipelargonat  
 Komplexester hergestellt aus Trimethylol-propan (2 Mol)  
 Capronsäure (4 Mol) und Sebacinsäure (1 Mol)  
 Komplexester, hergestellt aus Trimethylol-propan (2 Mol)  
 Buttersäure (4 Mol) und Azelainsäure (1 Mol)  
 Komplexester, hergestellt aus Neopentyl-glykol (1 Mol):  
 Sebacinsäure (2 Mol) und 2,2,4-Trimethyl-pentanol (2 Mol)

Viele, der auf diese Weise hergestellten in Komplexen "Gehinderten Ester" sind zu viskos, um als einziges Schmieröl in Schmiermittel für Flugzeuggasmotoren verwendet zu werden, aber es kann in Zumischung mit einfachen "gehinderten Estern", in einer Menge von beispielsweise 1 bis 70 Gew.%, verwendet werden.

Wahlweise können Gemische von gemischten Estern hergestellt werden durch Verestern eines gehinderten Alkohols

909885/1743

BAD ORIGINAL

- 16 -



- 16 -

mit einem Gemisch von Säuren in einem weiten Bereich von Anteilen. So wurde beispielsweise Trimethylol-propan (0,4 Mol) mit einem Gemisch von Capronsäure (0,5 Mol) und Myrinsäure (0,5 Mol) verestert bis die Reaktion beendet war. Das Produkt wurde mit Sebacinsäure (0,1 Mol) weiter verestert, um ein Gemisch von komplexen und einfachen Estern zu ergeben. Das Produkt hatte eine Viskosität von 6,88 centistokes bei 210<sup>0</sup>F und einen Fließpunkt von -60<sup>0</sup>F.

Bestimmte, von Pentaerythritol herrührende Ester sind im Handel von der Hercules Powder Company unter der eingetragenen Schutzmarke "Hercoflex" und "Hercolube" erhältlich. Diese Ester sind zum Mischen in Schmierölsubereitungen zur Verwendung bei hohen Temperaturen brauchbar.

Bei vielen Typen von "gehinderten Estern" wird es vorgezogen Ester von Trimethylol-propan oder Pentaerythritol mit geradkettigen Monocarbonsäuren, welche von 4 bis 10 Kohlenstoffatome haben, zu verwenden.

Eine sehr geeignete Basisflüssigkeit umfasst einen größeren Anteil eines Gemisches von Estern von Trimethylol-propan mit geradkettigen Monocarbonsäuren, die von 4 bis 9 Kohlenstoffatome haben, zusammen mit einem kleineren Anteil, vorzugsweise von 5 bis 30% und eines Gemisches von Estern von Dipentaerythritol mit geradkettigen Monocarbonsäuren, die von 2 bis 10 Kohlenstoffatome haben. Es wurde

309885/1743

- 17 -

BAD ORIGINAL

- 17. -

gefunden, dass Schmiermittel auf der Basis solcher Gemische weniger geneigt sind zu verschlammten als Schmiermittel die vollkommen auf Trimethylol-propan-estern beruhen.

Bei solchen Anwendungen, wo die Schmiermittelszubereitung nicht bei Temperaturen verwendet werden soll, die ungefähr 350° F maximale Ansatzöltemperatur nicht überschreitet, können die Zubereitungen der Erfindung auf einem synthetischen Schmieröl beruhen, welches einen oder mehrere der herkömmlichen Diertertypen umfasst. Beispiele dieser Diester, welche verwendet werden können, sind:

Di-2-Äthyl-hexyl-sebacat  
 Di-3,5,5-Tri-methyl-hexyl-sebacat  
 Di-iso-Octyl-sebacat  
 Di-2-Äthyl-hexyl-azelat  
 Di-iso-Octyl-azelat  
 Di-iso-Octyl-adipat  
 Di-iso-Decyl-adipat  
 Di-iso-tri-Decyl-adipat.

Diese Schmiermittelszubereitungen, welche bei diesen Temperaturen verwendet werden, werden als Typus I Zubereitungen bezeichnet; sie können von 1 bis 40 Gew.% von einem in wesentlichen wasserunlöslichen Polyoxyalkylen-glykol-Äther enthalten.

Diese Polyoxyalkylen-glykol-Äther haben die allgemeine

909885/1743

BAD ORIGINAL

- 18 -

- 18 -

Formel  $R-O(R_1O)_n-R_2$ , worin R eine Alkylgruppe,  $R_1$  einen Alkylrest darstellt,  $R_2$  Wasserstoff oder eine andere Alkylgruppe und n eine ganze Zahl ist. Vorzugsweise stellt  $R_1$  einen Propylenrest oder ein Gemisch von Propylen- und Äthylenresten dar, wobei geeignete Produkte durch Umsetzen von Propylen-oxyd oder einem Gemisch von Propylen und Äthylenoxyden mit einem aliphatischen einwertigen Alkohol oder einem Monoäther eines Glykols erhalten werden können. Die Polyoxyalkylenkette kann daher von Alkylresten  $R_1$  von mehr als einer Art zusammengesetzt sein. Bei den bevorzugten Äthern, worin  $R_2$  Wasserstoff ist, wird es im allgemeinen vorzuziehen sein, dass wenigstens ein Anteil von Propylengruppen in der Polyoxyalkylenkette vorhanden ist, um im wesentlichen Wasser-unlösliche Produkte zu erhalten.

Besonders bevorzugt sind die so bezeichneten "LB Reihen" von synthetischen Schmiermitteln, die unter der eingetragenen Schutzmarke "Ucon" auf den Markt gebracht werden, welche zur Erläuterung aus gemischten Polyoxypropylen-glykol-Äthern bestehen, welche eine freie Hydroxylgruppe pro Molekül enthalten. Beispielsweise sind zwei der meist viskosen Angehörigen der "LB Reihen" besonders zur Verwendung in jenen ausgewählten Zubereitungen im Rahmen dieser Erfindung geeignet, die bestimmt sind die Erfordernisse der British Specification D.Eng.R.D. 2487 zu erfüllen.

- 19 -

Wahlweise können "Ucon" Flüssigkeiten der so bezeichneten "D" Reihen verwendet werden, beispielsweise "Ucon" DLB 220-E, wobei diese Materialien Diäther sind, in welchen sowohl R als auch  $R_2$  Alkylgruppen sind. Ähnliche Materialien wie die "Ucon" "D" Reihen sind die Dow "Ambiflo" C Reihen.

Zubereitungen nach der Erfindung können kleine Mengen von Benzotriazol und ebenso kleine Mengen von Dicarbonsäure, wie Sebacin- oder Azelainsäure enthalten.

Wenn gewünscht können kleinere Mengen, beispielsweise von bis zu 20 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung an Polyphenyl-Äthern verwendet werden; solche Verbindungen können in Zubereitungen verwendet werden, welche in besonderer Weise als Hochtemperaturschmiermittel bestimmt sind.

In bestimmten Fällen kann es wünschenswert sein in der Zubereitung ein oder mehrere Additive anwesend zu haben, die bestimmt sind die Druckaufnahmefähigkeit des Schmiermittels zu erhöhen.

Zubereitungen nach der Erfindung können ebenso Copolymerisate enthalten, von denen bekannt ist, dass sie als Additive schlamm dispergierende Eigenschaften haben. Beispiele solcher Additive sind Copolymerisate von Alkyl-methacry-

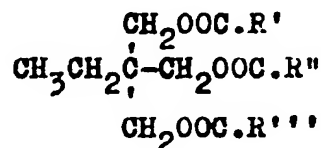
- 20 -

909885/1743

BAD ORIGINAL

laten, zum Beispiel Lauryl oder höhere Methacrylate oder Gemische solcher Methacrylate, mit N-Vinyl-pyrrolidon und Copolymerisate von langkettigen Alkyl-fumaraten mit Vinyl-acetat und N-Vinyl-pyrrolidon. Diese Copolymerisate dienen nicht allein dazu den Schlamm zu dispergieren und das Öl der Maschine in einem reineren Zustand zu halten, als dies auf andere Weise erhalten werden könnte, sondern scheinen ebenso in einigen Fällen in synergistischer Weise mit den Antioxydationsmitteln mit dem Ergebnis insgesamt besserer Oxydationswiderstandsfähigkeit, zusammenzuarbeiten. Diese Copolymerisate können in der vorliegenden Erfindung in Mengen von ungefähr 0,2 bis ungefähr 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, verwendet werden.

Eine bevorzugte Zubereitung nach der Erfindung ist eine Schmiermittelzubereitung, welche einen Ester umfasst, der die Formel hat:



worin R', R'' und R''' die gleiche oder verschiedene grade oder verzweigt-kettige Alkylreste sind, die einen Durchschnitt von 6 bis 9 Kohlenstoffatome haben, wobei der bezeichnete Ester eine Viskosität bei 210°F von ungefähr 3,0 bis ungefähr 5,0 cS hat und bei Lagerung frei

- 21 -

von Kristallisation bei  $-40^{\circ}\text{F}$  für wenigstens 72 Stunden bleibt. Diese Ester haben in sich gelöst ein N-Alkoxy-methyl oder ein N-Cycloalkoxymethyl-3,7-diäthyl-pheno-thiasin in einer Menge, die ausreicht, um von 0,04 bis 0,15 Prozent Schwefel, zusammen mit von 1,5 bis 2,5 Prozent Phenyl-alpha-naphthylamin zu schaffen.

Wenn die Antioxydationsmittel nach der vorliegenden Erfindung verwendet werden, in welchen nach der allgemeinen Formel Ar und Ar' unsubstituierte aromatische Kerne sind, ist vorzugsweise ein Schlammdispersierungs-Copolymerisat ebenso vorhanden. Wenn jedoch die bevorzugten Phenothiasin-Derivate verwendet werden, in welchen Ar und Ar' durch Alkylgruppen substituiert sind, die eine Gesamtzahl von wenigstens 8 Kohlenstoffatomen haben, hat sich die Verwendung von Schlammdispersierungs-Copolymerisaten als nicht erforderlich erwiesen. Dies ist ein beträchtlicher Vorteil, weil die Copolymerisate sowohl zum Scher- als auch thermischen Abbau mit einer nachfolgenden Verringerung der Viskosität bei dem Schmiermittel geneigt sind.

Nachfolgend werden in beispielhafter Weise Zubereitungen nach der vorliegenden Erfindung beschrieben.

#### Beispiel 1

- 22 -

909885/1743

BAD ORIGINAL

- 22 -

Beispiel 1

95,4% Ester A

2,0% Phenyl-alpha-naphthylamin

0,85% N-Hexoxymethyl-phenothiazin

1,5% Acryloid MP 866

0,2% Benzotriazol

0,05% Sebacinsäure.

Beispiel 2

94,25% Ester B

1,5% Phenyl-alpha-naphthylamin

1,0% p-n-Decoxydiphenylamin

1,0% N-n-Decoxymethyl-phenothiazin

2,0% Flexol 917

0,2% Benzotriazol

0,05% Sebacinsäure

Beispiel 3

96,25% Ester B

1,5% N-Athoxymethyl-3,7-diäthyl-phenothiazin

2,0% Phenyl-alpha-naphthylamin

0,2% Benzotriazol

0,05% Sebacinsäure

Beispiel 4

62,0% Mineralöl A

- 23 -

909885/1743

BAD ORIGINAL

- 23 -

37,5% Mineralöl B

0,5% N-Methoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin

Beispiel 5

61,0% Mineralöl A

37,3% Mineralöl B

0,5% Butylen-bis(2,4-di-t-butyl-phenol)

0,2% N-Methoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin

2,0% Illexol 917

Diese Zubereitung war ein Typ, der für die Verwendung als aschfreies Dispergierungsl für Kolben-Flugzeugmotoren geeignet ist.

Beispiel 6

98,69% Ucon LB 1145

1,0% N-Cyclohexoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin

0,3% pp'-Dioctyl-diphenylamin

0,01% Benzotriazol

Diese Zubereitung war ein Typ, der für die Verwendung eines synthetischen Schneckengetriebes-Schmiermittels, entsprechend S.A.E. 140 Viskositätsanforderungen geeignet ist. Ucon LB 1145 war ein Polyoxypropylen-glykol-Äther, welcher eine Viskosität von ungefähr 38 cS bei 210°F.

- 24 -

909885/1743

BAD ORIGINAL



- 24 -

Beispiel 7

66,25% Di(2-Athyl-hexyl)-sebacat  
28,0% Ucon LB 1145  
1,9% N-Methoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
1,5% pp'-Dioctyl-diphenylamin  
2,4% Aroclor 1254  
0,25% "C.P.S." Konzentrat  
0,1% Benzotriazol

"C.P.S." Konzentrat war eine Mineralöllösung, welche ungefähr 20% Calcium-petroleum-sulfonat enthielt. Aroclor 1254 war ein chloriertes Diphenyl, welches 54% Chlor enthielt.

Diese Zubereitung war ein Typus, der für die Verwendung als "Typus I" synthetisches Gasturbinenschmiermittel für Flugzeugmotoren geeignet ist und eine Viskosität von ungefähr 7,5 cS bei 210<sup>0</sup>F hatte.

Beispiel 8

85,39% Ester A  
10,0% Ester C  
2,5% Phenyl-alpha-naphthylamin  
2,0% N-n-Decoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin  
0,1% Benzotriazol  
0,01% Sebacinsäure

Ester C war ein Dipentaerythritol-ester von gemischten

- 25 -

gradkettigen Carbonaturen, welche von 2 bis 10 (Durchschnitt 6) Kohlenstoffatome haben.

Diese Zubereitung war ein Typus, der den Erfordernissen von Pratt & Whitney Flugzeugmotoren Beschreibung PWA 521-B hinsichtlich einem "Typ II" Gasturbinenschmiermittel entsprach.

#### Beispiel 9

70,89% Ester A

25,0% Ester C

2,5% Phenyl-alpha-naphthylamin

1,5% N-Methoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin

0,1% Benzotriazol

0,01% Sebacinsäure

Diese Zubereitung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie die British Ministry of Aviation Specification D.Eng. R.D. 2497 erfüllt.

#### Beispiel 10

97,25% Trimethylolpropan-tri-n-heptanoat

2,0% Phenyl-alpha-naphthylamin

0,75% Methoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin

Diese Zubereitung hatte eine Viskosität von ungefähr 4 cS bei 210°F und war ein Typus, dadurch gekennzeichnet, dass er die U.S. Military Specification MIL-L-9236B erfüllt,

- 26 -

welche synthetische Gasturbinenschmiermittel relativ niedriger Viskosität betrifft, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie bei Ansatzöltemperaturen von 400°F maximal arbeiten.

Die Beispiele 3 und 8 bis 10 einschliesslich sind typisch für die besonders bevorzugten Hochtemperaturen synthetische Gasturbinenschmiermittel der vorliegenden Erfindung. Die hier veröffentlichten und beanspruchten Thiazin-Derivate können ganz einfach dadurch hergestellt werden, dass ein Thiazin, welches die allgemeine Formel:



mit dem geeigneten Alkohol oder Phenol ROH und Formaldehyd unter verhältnismässig milden Bedingungen umgesetzt wird. Ein Puffer, wie Natrium-dihydrogen-phosphat-dihydrat kann in manchen Fällen mit Vorteil verwendet werden. Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung von typischen Thiazin-Derivaten, die für die Verwendung als Antioxydationsmittel nach der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

#### Herstellung von N-n-Hexoxymethyl-phenothiazin

Phenothiazin (398 g, 2 Mol), n-Hexanol (408 g, 4 Mol), 40%iges wässriges Formalin (500 ml, 6,6 Mol) und Natrium-dihydrogen-phosphat (30 g) werden in einen 2 l Rundboden-

909885/1743

BAD ORIGINAL

- 27 -

kolben eingebracht und 4 Stunden lang bei 90 bis 95°C mechanisch gerührt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Benzol extrahiert und das Benzol durch Destillation von einem Wasserbad entfernt. Der Rückstand wurde in kochenden Petroleum-Äther (B.P. 40 bis 60°C) aufgenommen und von ein wenig nicht umgesetzten Phenothiazin abfiltriert. Das Verdampfen des Petroleum-Äthers lässt einen flüssigen Rückstand zurück, der durch Eingliessen in gerührtes Methanol gereinigt wurde. Der sich abtrennende Feststoff wurde aus Petroleum-Äther (Siedepunkt 40 bis 60°C) umkristallisiert.

Auf diese Weise wurden 327 g (52% Ausbeute) eines weissen kristallinen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 80 bis 82,5°C erhalten, welcher bei weiterem Umkristallisieren bei 82 bis 82,5°C schmolz.

Herstellung von N-n-Decoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin

3,7-Dioctyl-phenothiazin (423 g, 1 Mol), n-Decanol (221 g, 1,4 Mol), "Aleoform 5145" (eine 51%ige Lösung von Formaldehyd in Methanol, 84 g, 1,4 Mol) und Natrium-dihydrogenphosphat-dihydrat (32 g) wurden unter Rückfluss 1 Stunde lang erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Petroleum-Äther gelöst und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete Petroleum-Äther-Schicht wurde verdampft und der Rückstand langsam in heftig gerührtes Methanol gegossen. Das Produkt wurde filtriert, trockengesaugt und aus Isopropanol umkristallisiert.

309885/1743

- 28 -

Auf diese Weise wurden 500 g (85%) weisser Feststoff, Schmelzpunkt 91 bis 93°C, erhalten.

Herstellung von N-Methoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin

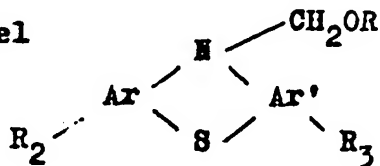
3,7-Dioctyl-phenothiazin (423 g, 1 Mol), Methanol (2 l), 40%iges wässriges Formalin (1 l, 13 Mol) und Natrium-dihydrogen-phosphat-dihydrat (10 g) wurden unter Rückfluss 48 Stunden lang erhitzt. Die heisse Lösung wurde filtriert und der Methanol unlösliche Feststoff abgetrennt (Schmelzpunkt 150 bis 160°C), umkristallisiert aus Aceton.

328 g (70%) des Feststoffs, Schmelzpunkt 173 bis 174,5°C wurde dann abgetrennt.

Andere Thiazin-Derivate nach der vorliegenden Erfindung können in ähnlicher Weise hergestellt werden, wobei die Herstellungseinzelheiten und Arbeitsverfahren nur leicht abhängig von den physikalischen Eigenschaften des Produkts sich unterscheiden. Tabelle I fasst die Eigenschaften und Ausbeuten einer Anzahl der so erhalten Produkte zusammen.

Tabelle I

Thiazine der Formel



Ar = durchwegs Phenylen

909885/1743

BAD ORIGINAL

- 29 -

Bezugs- Abkürzung	Art von				Umkristallisie- rungs-Lösungs- mittel	Aus- beute (%)
	Ar'	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R		
x) A2		H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Äthanol	58
A3	"	"	"	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	92
A4	"	"	"	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Petroleum-Äther Sdpkt. 40-60°	52
A5	"	"	"	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> x)	-	61
A6	"	"	"	sek.-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	24
B1	"	7-t- C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3-t- C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	Aceton	70
B2	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Isopropanol	98
B3	"	"	"	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	57
B4	"	"	"	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	76
B5	"	"	"	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Isopropanol	92
B6	"	"	"	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-	76
B7	"	"	"	n-C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> x)	-	80
B8	"	"	"	1-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> x)	Isopropanol	53
B9	"	"	"	1-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> x)	"	62
B10	"	"	"	1-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> x)	-	52
B11	"	"	"	1-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-	102 (wenig rückst. Flüss. 1-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH)
B12	"	"	"	1-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> x)	-	78
A1	"	H	H	CH <sub>3</sub>	-	91
B13	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Heptan	58
B14	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Heptan	ca. 5
B15	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	-	76
B16	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> x)	Aceton	75
C1	"	"	H	CH <sub>3</sub>	-	75
D1	"	H	3-n- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-	88
E1	"	"	3-n- C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	77

- 30 -

Tabelle I (Fortsetzung)

Bezugs- Abkürzung	Schmelz- punkt (°C)	Analytische Daten							
		gefunden (%)				theoretische Menge (%)			
		C	H	N	S	C	H	N	S
A2	112 -113	68,9	5,76	5,78	12,72	70,1	5,86	5,45	12,42
A3	flüssig	-	-	4,53	11,20	-	-	4,91	11,23
A4	30 -82,5	-	-	4,53	9,31	-	-	4,71	10,24
A5	41 - 43	-	-	3,76	8,40	-	-	3,80	8,68
A6	39 - 43	71,3	7,33	4,68	11,20	73,0	7,37	4,71	10,24
B1	173-174,5	76,3	9,95	3,09	6,88	77,6	9,72	3,00	6,86
B2	157-158	-	-	2,98	6,74	-	-	2,91	6,65
B3	132-134	-	-	2,73	6,48	-	-	2,74	6,28
B4	128-130	-	-	2,37	5,97	-	-	2,61	5,96
B5	90- 93	78,5	10,6	2,62	5,52	78,9	10,7	2,36	5,39
B6	61- 67	79,0	11,06	2,04	4,56	80,10	11,20	1,99	4,54
B7	Wachs	79,3	11,01	2,05	4,37	80,0	10,9	1,99	4,54
B8	39- 92	78,0	10,32	2,61	6,03	79,4	10,05	2,48	5,65
B9	135-137,5	78,6	10,19	2,42	5,86	78,4	10,05	2,48	5,65
B10	127-135	-	-	2,72	-	-	-	2,42	-
B11	102 s.auch B11 Seite 29	-	-	2,66	5,76	-	-	2,36	5,39
B12	flüssig	-	-	1,97	-	-	-	2,21	-
A1	112-114,5 (Literatur Schmelzpunkt 115°C)								
B13	146-150	78,8	9,68	2,42	5,88	79,0	9,98	2,62	5,98
B14	142-148	-	-	2,56	6,56	-	-	2,64	6,04
B15	104-108	81,2	9,38	2,71	6,03	79,6	9,06	2,57	5,89
B16	45- 50	-	-	2,49	6,29	-	-	2,66	6,08
C1	ca.45	-	-	3,96	9,16	-	-	3,95	9,01
D1	flüssig	74,1	9,41	3,49	7,96	73,3	8,88	3,17	7,25
E1	flüssig	-	-	3,14	7,63	-	-	3,00	6,85

- 31 -

x) Weitere Information über die Struktur des Restes R wird in bestimmten Fällen wie folgt gegeben:

A5 R = 1,3-Dimethyl-butyl

B7 R = Cleyl, herrührend aus im Handel erhältlichem Cleyl-alkohol

B8 R = 2-Athyl-hexyl

B9 R = 2,2,4-Trimethyl-pentyl

B10 R = 3,5,5-Trimethyl-hexyl

B11 R = herrührend aus gemischt verzweigt-kettigen primären Decanolen

B12 R = herrührend aus gemischt verzweigt-kettigen primären Tridecanolen

B16 R =  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$

In den Fällen, in denen kein Umkristallisierungsmittel angegeben ist, kristallisierte die Substanz unmittelbar aus dem Methanol und wurde abgefiltert.

Verbindungen unter der Bezeichnung B und C gehören zu der Klasse der hier beanspruchten neuen Verbindung, wobei diejenigen mit der Vorbezeichnung B in besonderer Weise bevorzugt werden (D und E sind ebenso neue Verbindungen).

Andere Verbindungen, welche in gleicher Weise hergestellt werden können schliessen Methoxy-methyl-mono-octyl-6,7-benzophenothiazin und Methoxymethyl-mono-octyl-8,9-benzophenothiazin ein.

Um die Geeignetheit der Verbindungen dieser Erfindung und Schmiermittelzubereitungen, welche diese enthalten, für die Verwendung bei hohen Temperaturen zu erläutern, wurden Untersuchungen durchgeführt, wobei die Ergebnisse derselben in den Tabellen II bis V angegeben sind.



Die zum Erhalten der in den Tabellen II bis VII einschliesslich aufgezeichneten Ergebnisse verwendete Untersuchung war eine Modifikation einer Untersuchung, die bei Baber, Cuellar und Lawler in einer Schrift, bezeichnet "Laboratory Tests for Evaluating Supersonic Transport Engine Lubricants" beschrieben ist und bei der 1963 USAF Aerospace Fluids and Lubricants Konferenz in San Antonio, Texas, vorgelegt wurde. Es war dies ein extrem schwerer Oxydationstest, in welchem Luft in einer Geschwindigkeit von ungefähr 196 l pro Stunde durch 350 ml des unter Versuch stehenden Öls in einem weiten Glasuntersuchungsrohr 64 mm Durchmesser und ausgestattet mit einem Kopf, der einen Seitenarm enthielt, aus welchem flüchtige Oxydationsprodukte destilliert wurden, geblasen wurde. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten modifizierten Test war der einzige Katalysator eine Stahlprobe von 2 sq.inch. gesamt-wirksame Oberfläche.

Tabelle II

Rotary Bomb Oxydationstests bei 160°C

Die gesamten Additive wurden in Mineralöl A in 0,0025 Molar Konzentration gelöst.

Additive	(%)	Induktionsperiode (Minuten)
keine	-	weniger als 15
Additiv A4	0,79	155
" A5	1,0	189
" B2	1,2	188
" B3	1,27	131
" B4	1,34	164
" E1	1,20	217
Methylen-bis-2,6-di- t-butyl-phenol	1,06	69

909885/1743

- 33 -

- 33 -

Die Tabelle II erläutert die Wirksamkeit der Additive der vorliegenden Erfindung als Antioxydationsmittel für mineralische Öle.

Diese Tests wurden durchgeführt durch den wohlbekannten Rotary Bomb (Wood River Bomb) Oxydationstest, der in Lubrication Engineering, Jan. 1960 durch G.H. von Fuchs beschrieben ist, wobei 50 ml Öl und 5 ml Wasser in einer Sauerstoffatmosphäre bei einem Belastungsdruck von 85 lbs/sq.in. in Gegenwart eines Katalysators, bestehend aus 5 m Kupferdraht bei einer Standardstärke von 14 unterworfen werden. Die Bombe wird in einem Ölbad bei 160°C in Umlauf gebracht, wobei der Abfall an Druck in der Bombe fortlaufend automatisch festgestellt wird. Die Induktionsperiode wird als die Zeitdauer festgestellt, während welcher ein 25 lb/sq.in. Druckabfall vom ursprünglich erreichten maximalen Druck festgestellt wurde. Umso länger selbstverständlich die Induktionszeitdauer ist, umso besser ist die Oxydationswiderstandsfähigkeit des Öls unter diesen Testbedingungen. Aus Gründen der Genauigkeit ist auszuführen, dass PAN ein besseres Ergebnis als die Additive der vorliegenden Erfindung in diesem Versuch ergibt und DOPT ebenso etwas besser war, wobei Phenothiazin ungefähr das gleiche war. Jedoch ist festzustellen, dass die Untersuchung zeigt, dass unsere Verbindungen brauchbare Antioxydationseigenschaften in Mineralöl haben.

- 34 -

Tabelle III erläutert die Wirksamkeit eines typischen bevorzugten Additivs dieser Erfindung, wenn es zusammen mit einem Phenyl-alpha-naphthylamin (PAN) verwendet wird.

Dabei ist zu ersehen, dass die Menge PAN kritisch ist, wobei gute Ergebnisse mit 2 oder 2,5% erhalten werden, jedoch progressiv geringere Ergebnisse mit niedrigeren Anteilen. Dies ist jedoch nicht dahingehend zu verstehen, dass Gemische, welche diese niedrigeren Anteile enthalten, nicht weniger schwere Untersuchungen überstehen.

Tabelle III

Oxydationsuntersuchungen bei 450°P - 18 Stunden Dauer  
(Luftstromgeschwindigkeit 196 l/Std.)

Der Ester A wurde immer als Basisflüssigkeit verwendet.

Additiv B5 (%)	Phenyl-alpha- naphthylamin (%)	Verflüchtigungs- verl. (g)	Viskositätszu- nahme (cS bei 100°P) (%)	Aciditätszu- nahme (mg KOH/g)
keine	2,5	147	sehr viskos	-
2,5	keine	127	sehr viskos	-
2,0	keine	133	fest	-
0,75	2,5	86	74	3,3
1,0	2,5	63	47	2,3
1,5	2,5	61	47	1,9
2,0	2,5	62	54	2,0
2,5	2,5	66	60	1,2
1,0	2,0	72	151	8,6
1,5	2,0	52	38	2,1
2,0	2,0	64	61	4,3
2,0	1,5	99	694	12,8
2,0	1,0	116	4250	17,4

Tabelle IV erläutert die Wirksamkeit einer Auswahl von Additiven der vorliegenden Erfindung, wenn sie zusammen mit Phenyl-alpha-naphthylamin verwendet werden und zeigt, dass äquivalente Anteile der Additive ähnliche Ergebnisse ergeben. Es ist festzustellen, dass die ersten vier Gemische verschmutztere Röhren ergaben als die restlichen

Tabelle IV

Oxydationsuntersuchungen bei 450° F - 12 Stunden Dauer  
(Luftfließgeschwindigkeit 196 l/std.)

Wasser A wurde insgesamt als Basisflüssigkeit verwendet und alle Gemische enthielten 2,5% Phenyl-alpha-naphthylamin.

Thiazin		Viskositätszunahme (cP bei 100° F)	Oxiditätszunahme (mg. SO <sub>2</sub> /kg)
Additiv A1	0,32	42	1,5
" A2	0,37	38	1,5
" A4	1,05	38	1,5
" A5	1,25	41	1,6
" B1	0,75	37	1,8
" B3	1,71	48	1,8
" B5	2,0	54	2,0
" B6	2,36	45	1,9
" B7	2,35	57	2,8
" B8	1,86	52	2,9
" B9	1,90	42	1,9
" B13	1,79	49	2,2
" B14	1,77	40	1,7
" B15	1,83	63	2,7
" B16	1,76	47	2,3

Die gesamten Additive, ausgenommen B1 waren in ausreichender Menge vorhanden, um ungefähr 0,108% Schwefel im Gemisch zu schaffen.

B1 war in der Hälfte dieser Menge vorhanden.

- 36 -

Tabelle V zeigt die Verwendung von sekundären aromatischen Aminen, zusammen mit einem typischen Additiv der vorliegenden Erfindung, und obgleich die verschiedenen Amine in verschiedenem Ausmass wirksam sind, ergaben die gesamten untersuchten Kombinationen bessere Ergebnisse als das Additiv B5 allein.

Hierbei war die verwendete Esterbasis der Ester A. Um die Wirksamkeit der Additive dieser Erfindung bei anderen Estergrundlagen zu erläutern, wurden ähnliche Versuche durchgeführt, wobei die Ergebnisse in der Tabelle VI festgehalten wurden.

Tabelle V

Oxydationsuntersuchungen bei 450°F - 18 Stunden Dauer  
(Luftfliessgeschwindigkeit 196 l/Std.)

Bei dieser Untersuchung wurde Ester A durchweg als Basis-Flüssigkeit verwendet und die gesamten Gemische enthielten 2,0 Additiv B5.

vorhand. arom. sek. Amin	%	Viskositäts- zunahme (cS bei 100°F)	Aciditäts- zunahme (mg. KOH/g)
Phenyl-alpha-naphthylamin	2,0	61	4,3
Phenyl-beta-naphthylamin	2,0	32	3,0
pp-Dioctyl-diphenylamin	4,5	400	8,2
p-Mono-octyl-diphenylamin	3,2	635	12,5
p-Isopropoxydiphenylamin	3,6	45	2,1
p-n-Decoxydiphenylamin	3,7	133	4,7
p-n-Decoxy-phenyl-beta- naphthylamin	4,3	745	9,3
Diphenylamin	1,9	258	8,7

Alle Amine waren in ausreichender Menge vorhanden, um ungefähr 0,128% Stickstoff in dem Gemisch (infolge des Amins allein) zu schaffen.

- 37 -

909885/1743  
BAD ORIGINAL

Tabelle VI

Oxydationsuntersuchungen bei 450°P - 18 Stunden Dauer  
(Luftfliessgeschwindigkeit 196 l/Std.)

Phenyl-alpha-naphthylamin (2,5%) } in versch."gehind: Estern  
Additiv B5 (1,5%) }

Ester	Viskositätszu- nahme (cS bei 100°P) (%)	Aciditätszunahme (mg./KOH/g)
Ester A	47	1,85
Ester B	63	0,74
TMP Tri-n-heptanot	15	1,32
TMP Tripelargonat	56	1,99
Ester D	45	1,94
Ester E	32	1,26
77% Ester B) 19% Ester F)	53	1,56
72% Ester D) 24% Ester C)	76	1,38

TMP = Tri-methylol-propan

Ester D war ein Trimethylol-propan-ester von gemischt gradkettigen Carboxylsäuren, die vorherrschend 7 bis 10 Kohlenstoffatome hatten.

Ester E war ein Trimethylol-propan-ester von gemischten Carbonsäuren, die eine Viskosität von ungefähr 5,0 cS bei 210°P hatten.

Ester F war ein Dipentaerythritol-ester von gemischt gradkettigen Carbonsäuren, vorherrschend von n-Butter-, n-Octan- und n-Decansäuren.

Tabelle VIII

Oxydations/Korrosionsuntersuchungen bei 450°P (48 Stund.)

Alle Gemische hatten den Ester A zur Basis

Thiasin	%	Amine %	Dispergier- mittel %	andere Additive %
Phenothiasin	1,0	PAN 1,0	Plexol 917 2,0	-
Additiv A2	0,7	PAN 0,5 DCD 1,0	Acryloid HF 866 2,0	Benzotri-azol 0,2 Sebacinsäure 0,05
Additiv A3	0,8	PAN 1,0	"	1,5 " "
Additiv A4	0,85	PAN 1,0	"	" " "
Additiv B5	2,0	PAN 2,0	-	- Benzotri-azol 0,1 Sebacinsäure 0,05
Additiv B5	2,0	PAN 2,5	-	- Benzotri-azol 0,1 Sebacinsäure 0,01

Tabelle VIII (Fortsetzung)

Thiasin	Wechsel im Gewicht der Metallproben (mg/cm <sup>2</sup> )						Visk. Zunahme in % (03 bei 100°P)	Acid. Zunahme (mg. KOH /g)
	Ti	Ag	Cu	Stahl	Ng	Al		
Phenothiasin	kein	kein	-0,35	+0,03	-0,77	+0,04	zu schmut- zig zur Be- stimmung	7,2
Additiv A2	kein	+0,02	+0,03	+0,01	kein	kein	16	5,3
Additiv A3	kein	kein	+0,10	+0,05	+0,06	+0,03	21	9,8
Additiv A4	+0,01	kein	-0,01	+0,03	+0,03	kein	31,5	16,4
Additiv B5	+0,04	+0,04	+0,01	+0,07	-0,60	+0,04	48	6,3
Additiv B5	+0,20	+0,25	+0,40	+0,20	-1,7	+0,50	44	5,9

PAN = Phenyl-alpha-naphthylamin

DCDP= p-n-Decoxy-diphenylamin

- 39 -

Diese Oxydations/Korrosionsuntersuchungen wurden gemäss dem Verfahren, das in der Pratt & Whitney Aircraft Beschreibung, PWA-521B niedergelegt ist, durchgeführt, aber bei 450°F, anstelle der in der Beschreibung geforderten 425°F. Bei diesem Test wird Luft 48 Stunden lang durch 100 ml Cl durchgeblasen, welches in einem weiten Glasuntersuchungsrohr enthalten ist, das ausgestattet ist mit einem Rückflusswasserkühler mit einer Geschwindigkeit von 5 l pro Stunde bei Vorhandensein von Stahl-, Silber-, Kupfer-, Aluminium-, Titanium- und Magnesiumproben, die darin in der bezeichneten Weise suspendiert sind.

In der Pratt & Whitney Beschreibung, PWA-521B wird gefordert, dass die Proben keinen Gewichtswechsel grösser als  $\pm 0,30 \text{ mg/cm}^2$  vornehmen und dass die Viskosität bei 100°F nicht über mehr als 50% zunehmen soll.

Aus den Ergebnissen der Tabelle VIII ist zu ersehen, dass das Gemisch, welches Phenothiazin enthielt, extrem schmutzig war, tatsächlich zu schmutzig um die Viskosität zu bestimmen, während die gesamten anderen Gemische Viskositätszunahme von weniger als 50% ergaben, obgleich die Untersuchung bei 450°F durchgeführt wurde. Es ist festzuhalten, dass die beiden als Dispergiermittel verwendeten Polymerisate im wesentlichen chemisch ähnlich sind, wobei Plexol 917 in Mineralöl, während Acryloid HF 866 in Di-2-



- 40 -

Äthyl-hexyl-sebacat enthalten war. Es ist festzustellen, dass sehr gute Ergebnisse mit Additiv B5 ohne die Verwendung eines polymeren Dispergiernmittels erhalten wurden. Die bei 425°F erhaltenen Ergebnisse dieses Additivs waren in jeder Hinsicht vollkommen zufriedenstellend.

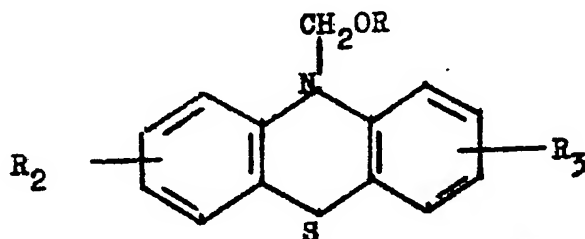
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Schmiermittelzubereitung dadurch gekennzeichnet, dass sie einen grösseren Anteil eines Schmieröls und ein Ihenothiazin-Derivat umfasst, das die allgemeine Formel:



hat, worin Ar und Ar' Benzol- oder Naphthalinkerne sind, welche durch Alkyl- oder Alkoxyreste substituiert sein können und R ein Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxyalkyl-, cycloalkoxyalkyl- oder Aryloxyalkylrest ist.

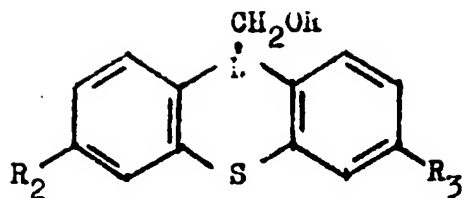
2. Zubereitung gemäss Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Ihenothiazin-Derivat die allgemeine Formel:



hat, worin R<sub>2</sub> Alkyl und R<sub>3</sub> Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> zusammen eine Gesamtzahl von 8 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten.

3. Zubereitung gemäss einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das Ihenothiazin-Derivat die Formel:

- 42 -

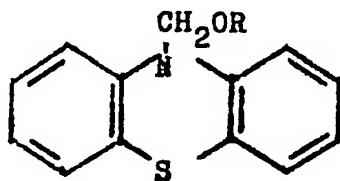


hat, worin  $R_2$  und  $R_3$  beide Octylreste sind und  $R$  ein Alkyl oder Cycloalkylrest ist.

4. Zubereitung gemäss einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe  $R$  des Phenothiazin-Derivats von einem primären Alkohol  $ROH$ , der von 1 bis 20 Kohlenstoffatome hat, abgeleitet ist.

5. Zubereitung gemäss Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass  $R$  von 4 bis 12 Kohlenstoffatome hat.

6. Zubereitung gemäss Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Phenothiazin-Derivat die Formel



hat, worin  $R$  ein Alkyl- oder Cycloalkylrest ist, der von 6 bis 20 Kohlenstoffatome hat.

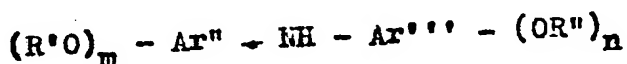
7. Zubereitung gemäss einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere sekundäre aromatische Amine enthält, welche zwei aromati-

- 43 -

sche Kerne mit dem Stickstoffatom verbunden, haben.

8. Zubereitung gemäss Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass das sekundäre aromatische Amin Phenyl-alpha-naphthylamin ist.

9. Zubereitung gemäss Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere sekundäre aromatische Amine enthält, ausgewählt aus Phenyl-β-naphthylamin, pp'-Diocetyl-diphenylamin, gemischte Heptyl-diphenylamine und Verbindungen der Formel:



worin  $Ar''$  ein Benzolkern ist, welcher Alkylsubstituenten enthalten kann,  $Ar'''$  ein Benzol- oder Naphthalinkern ist, welcher Alkylsubstituenten enthalten kann,  $R^*$  und  $R''$  gesättigte Alkylreste sind, welche eine Gesamtsumme von 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten,  $m$  1 oder 2 und  $n$  0 oder 1 ist.

10. Zubereitung gemäss einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das Schmieröl ein Mineralöl ist.

11. Zubereitung gemäss einem der vorausgehenden Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass das Schmieröl ein synthetisches Öl ist.

12. Zubereitung gemäss Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet-

net, dass das Schmieröl ein im wesentlichen neutraler synthetischer organischer Carbonsäure-ester oder ein Gemisch solcher Ester ist.

13. Zubereitung gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das Schmieröl zu einer Fettkonsistenz eingedickt wird.

14. Zubereitung gemäß Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass der Ester oder das Gemisch der Ester von aliphatischen primären ein- oder mehrwertigen Alkoholen, die keine Wasserstoffatome, an dem in  $\beta$ -Stellung zu dem Hydroxylrest oder -resten befindlichen Kohlenstoffatom enthalten und aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren abstammt.

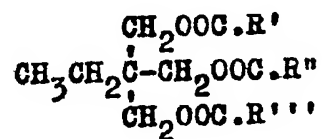
15. Zubereitung gemäß Anspruch 14 dadurch gekennzeichnet, dass der Ester oder das Gemisch der Ester von Trimethylol-propan, Pentaerythritol oder Dipentaerythritol herrührt, im wesentlichen vollkommen mit einem oder mehreren gesättigten Monocarbonsäuren, die 4 bis 10 Kohlenstoffatome haben, verestert ist, wobei der Ester oder das Gemisch der Ester eine Viskosität von  $210^{\circ}\text{F}$  von von 3,0 bis 6,5 centistokes haben.

16. Ölzubereitung gemäß Anspruch 15 dadurch gekennzeichnet, dass der Ester oder das Gemisch der Ester aus-

gewählt wird aus Pentaerythritol-tetravalerat, Trimethylol-propan-tri-n-heptanoat, Trimethylol-propan-tripelargonat, Trimethylol-propan-tricaprylat, Pentaerythritol-tetra-caproat und Dipentaerythritol-hexacaproat.

17. Zubereitung gemäss einem der Ansprüche 7, 8 oder 9 dadurch gekennzeichnet, dass das Schmieröl ein oder mehrere im wesentlichen neutrale Ester von Trimethylol-propan, Pentaerythritol oder Dipentaerythritol und Monocarbonsäuren, die von 4 bis 10 Kohlenstoffatome haben, umfasst, wobei der Anteil des Phenothiazin-Derivats in der Zubereitung ein solcher ist, der von 0,04 bis 0,15% Schwefel, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung schafft und der Anteil des sekundären aromatischen Amins ein solcher ist, dass er von 0,1% bis 0,2% Stickstoff, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, schafft.

18. Schmiermittelzubereitung dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Ester umfasst, der die Formel:

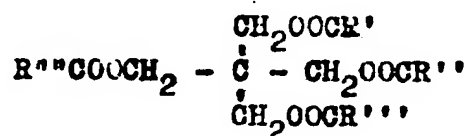


hat, worin R', R'' und R''' gleiche oder verschiedene grad oder verzweigte Alkylreste sind, welche einen Durchschnitt von 6 bis 9 Kohlenstoffatome haben, der bezeichnete Ester eine Viskosität bei 210° von ungefähr 3,0 bis ungefähr 5,0 cS hat und frei von Kristallisation bei La-

gerung bei  $-40^{\circ}\text{F}$  für wenigstens 72 Stunden ist, der bezeichnete Ester in sich gelöst enthält ein N-Alkoxy-methyl oder ein N-Cycloalkoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin in einer Menge, ausreichend zur Schaffung von 0,04 bis 0,15 Prozent Schwefel, zusammen mit von 1,5 bis 2,5 Prozent Phenyl-alpha-naphthylamin.

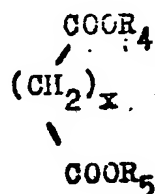
19. Zubereitung gemäss Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Esters durch 5 bis 30 Gew.-% eines Esters von Dipentaerythritol und aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ersetzt ist.

20. Schmiermittelszubereitung dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Ester umfasst, der die Formel



hat, worin R', R'', R''' und R'''' gleiche oder verschiedene grad oder verzweigte Alkylreste sind, die einen Durchschnitt von 4 bis 9 Kohlenstoffatome haben, der bezeichnete Ester eine Viskosität von 4,0 bis 6,5 centistokes bei  $210^{\circ}\text{F}$  hat und der bezeichnete Ester in sich gelöst ein N-Alkoxy-methyl oder N-Cycloalkoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin in einer Menge hat, ausreichend zur Schaffung von 0,04 bis 0,15 Prozent Schwefel, zusammen mit von 1,5 bis 2,5 Prozent Phenyl-alpha-naphthylamin.

21. Schmiermittelzubereitung gemäss Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass der Ester oder Gemisch der Ester ausgewählt wird aus den Estern der Formel:



worin  $R_4$  und  $R_5$  gleich oder verschieden und verzweigt kettige Alkylreste sind, die wenigstens 6 Kohlenstoffatome haben und  $x$  von 4 bis 8 ist.

22. Schmiermittelzubereitung gemäss Anspruch 19 dadurch gekennzeichnet, dass der Ester oder das Gemisch von Estern ausgewählt ist aus di(2-Athylhexyl)-sebacat, di(2-Athylhexyl)-azelat-diisooctyl-sebacat, 2-Athylhexyl 3:5:5 trimethylhexyl-sebacat, Diisooctyl-azelat, Diiso-octyl-adipat, Diisodecyl-adipat oder Diisotridecyl-adipat.

23. Schmiermittelzubereitung gemäss einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass ebenso ein Rostinhibitor, Schlammdispersierungsmittel, Metalldeaktivierungsmittel und/oder ein die Druckaufnahme-<sup>fähigkeit</sup>verbesserndes Mittel vorhanden sind.

24. Schmiermittelzubereitung gemäss Anspruch 21 dadurch gekennzeichnet, dass das die Druckaufnahmefähigkeit verbessernde Mittel in chloriertes Di- oder Polyphenyl



oder ein Gemisch solcher Verbindungen ist, die wenigstens zwei Chloratome für jeden vorhandenen Benzolkern enthalten, wobei die bezeichneten Chloratome unmittelbar mit den Kohlenstoffatomen des aromatischen Kerns verbunden sind.

25. Schmiermittelzubereitung gemäss Anspruch 22 dadurch gekennzeichnet, dass das chlorierte Di- oder Polyphenyl in einer Menge von 0,5 bis 10%, vorzugsweise von 1,0 bis 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Endzubereitung vorhanden ist.

26. Schmiermittelzubereitung gemäss einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass ebenso von 0,05 bis 0,2% Benzotriazol und von 0,005 bis 0,05% einer aliphatischen Dicarbonsäure, die von 6 bis 10 Kohlenstoffatome hat, vorhanden sind.

27. Schmiermittelzubereitung dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Gemisch umfasst von 75 bis 95 Gew.% eines Esters von Trimethylol-propan mit geradkettigen Carbonsäuren, die von 70 bis 80 Gew.% Pelargonsäure umfassen, von 5 bis 25 Gew.% eines Esters von Dipentaerythritol mit gemischten geradkettigen Carbonsäuren, die von 2 bis 10 Kohlenstoffatome haben, von 2 bis 3 Gew.% Phenyl-alpha-naphthylamin, von 1,5 bis 2,5 Gew.% N-n-Decoxymethyl-3,7-dioctyl-phenothiazin, von 0,05 bis 0,15 Gew.% von Benzotriazol und von 0,005 bis 0,02 Gew.% Sebasinsäure.

28. Zubereitung gemäss Anspruch 1 und im wesentlichen wie in einem der Beispiele beschrieben.

29. Verfahren zur Schmierung mechanischer beweglicher Teile, die in Reibungskontakt stehen dadurch gekennzeichnet, dass es das In-Kontakt-bringen der bewegenden Teile mit einer Schmierzubereitung umfasst, wie sie in einem der vorausgehenden Ansprüche beansprucht wird.

30. Neue Verbindungen dadurch gekennzeichnet, dass sie Phenothiazin-Derivate umfassen, die die allgemeine Formel:



haben, worin Ar und Ar' Benzol- oder Naphthalinkerne sind, R ein Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxyalkyl-, Cycloalkoxyalkyl- oder Aryloxyalkylrest, R<sub>2</sub> ein Alkylrest, R<sub>3</sub> Wasserstoff oder ein Alkylrest ist und die Summe der Kohlenstoffatome in R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> von 8 bis 24 ist.

31. Verbindungen gemäss Anspruch 27 dadurch gekennzeichnet, dass beide Ar und Ar' Benzolkerne, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> beide tertiäre Octylreste sind und R ein Alkylrest ist, der von 1 bis 20 Kohlenstoffatome hat, oder ein Cycloalkylrest ist, der von 6 bis 20 Kohlenstoffatome hat.

32. Zubereitungen gemäss Anspruch 27 dadurch gekennzeichnet, dass R ein Alkylrest von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und  $R_2$  und  $R_3$  eine Gesamtzahl von 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten.

33. Verbindung gemäss Anspruch 30 im wesentlichen wie vorausgehend beschrieben.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)